Chemie.

Über die Bildungsweise und Konstitution der Methylester der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Hans Domann
aus Hirschberg im Rsgb.

Breslau 1940

Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei E. G. m. b. H., Breslau 1, Ursulinerstr. 1

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Referent: Prof. Dr. Jul. Meyer
Korreferent: Prof. Dr. Walter Hückel

Examen rigorosum: 27. Juli 1940

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

A. Theoretischer Teil 5
I. Kurzer Überblick über die bisher in der Literatur beschriebenen Veresterungsversuche der Ferrocyanwasserstoffsäure . . . . . 5—7
a) Verhalten der Säure gegen Alkohol
b) Silberferrocyanid und Jodmethyl
c) Kaliumferrocyanid und Dimethylsulfat
II. Veresterung der Säure mit Diazomethan; Beschreibung und Formulierung der entstandenen Stoffe . . . . . 7—16
III. Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Acetonitril und Methylisonitril bei den vorstehenden Versuchen . . . . . 16—19
IV. Versuche zur Darstellung von Halogenverbindungen des Typus $[Fe(CH_3CN)_n]X_2$ aus Eisencarbonyl-halogeniden und Acetonitril bzw. Isonitril . . . . . 19—22
B. Experimenteller Teil . . . . . 23—33
C. Zusammenfassung der Ergebnisse . . 34

Theoretischer Teil.

Die Methylester der Ferrocyanwasserstoffsäure konnten bisher durch unmittelbare Einwirkung der Säure auf Methylalkohol nicht dargestellt werden. Zwar vermag die Säure beim Auskristallisieren aus methylalkoholischer Lösung bei tiefen Temperaturen Kristallalkohol zu binden; aber eine Reaktion beider Stoffe findet in der Lösung unter normalen Bedingungen nicht statt.

Dagegen konnte Hölzl[1]) eine Reaktion zwischen Säure und Aethylalkohol (über das Verhalten von Metyhlalkohol liegen keine Versuche vor) beim Erhitzen im Bombenrohr auf 70—90° beobachten. Wahrscheinlich entstehen dabei sehr kompliziert zusammengesetzte, mehrkernige esterartige Stoffe mit 2- und 3-wertigem Eisen.

Die ältesten Versuche, Methylester der Ferrocyanwasserstoffsäure darzustellen, führte Buff[2]) im Jahre 1854 durch. Er ließ trockenes Chlorwasserstoffgas auf eine methylalkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure einwirken. An Stelle der erwarteten Ester erhielt er jedoch nur leicht zersetzliche Kristalle, die von Freund[3]) als salzsaure Imidoaether:

$$H_4FeC_6\begin{matrix}(NH)_6\\=\\(OCH_3)_6\end{matrix} \cdot 2\,HCL$$

von A. von Baeyer und V. Villinger[4]) als Doppelverbindung:

$$(CH_3OH \cdot H)_4\,[Fe(CN)_6] \cdot 2\,(CH_3OH \cdot H)\,Cl$$

aufgefaßt werden.

Die Darstellung der 4fach methylierten Ferrocyanwasserstoffsäure in 2 isomeren Formen gelang zuerst Hartley[5]), der Dimethylsulfat auf Kaliumferrocyanid einwirken ließ:

---

[1]) F. Hölzl, J. Krakora, M. **64** (1934), 67.
[2]) Buff, A. **91** (1854), 253.
[3]) Freund, B. **21** (1888), I, 934.
[4]) A. v. Baeyer, V. Villiger, B. **35** (1902), 1201.
[5]) Hartley, Journ. Chem. Soc. **97** (1910) 1066, 1725; **99** (1911) 1549; **101** (1912) 705; **103** (1913) 1196.

$$2\,(CH_3)_2\,SO_4 + K_4\,[Fe(CN)_6] = (CH_3)_4 \cdot [Fe(CN)_6] + 2\,K_2SO_4.$$

Er versuchte auch die Umsetzung von Silberferrocyanid mit Jodmethyl, da er glaubte, daß im Silberferrocyanid die Bindung der CN-Radikale an das Zentralatom eine andere sein könnte (Nitril- und Iso-Nitril-Form). Er schloß dies aus der Tatsache, daß

$$KCN + CH_3J = CH_3-C\equiv N$$

dagegen

$$AgCN + CH_3J = CH_3-N=C$$

ergibt. Er gelangte jedoch auf diese Weise zu den gleichen Stoffen wie bei Verfahren 1.

Seine Versuche wurden von Hölzl[6]) teils wiederholt, teils erweitert.

Die unklare Nomenklatur in Hölzls Arbeit führte in den Handbüchern von Gmelin[7]) und Abegg[8]) zu einer irrigen Wiedergabe der Arbeiten von Hölzl und Hartley. Diese Widersprüche zwischen den Originalarbeiten untereinander einerseits und den Originalarbeiten in der Wiedergabe der genannten Handbücher andererseits wurden durch eine briefliche Mitteilung von Hölzl geklärt. Demnach sind drei isomere Formen des Methylesters

$$(CH_3)_4\,[Fe(CN)_6]$$

bekannt, und die Widersprüche in der Literatur erklären sich aus der Gleichsetzung zweier isomerer Formen, die jedoch völlig verschiedenes Verhalten zeigen und an ganz verschiedenen Phasen des Reaktionsverlaufes auftreten.

Ehe ich auf die Eigenschaften und das chemische Verhalten der Methylester eingehe, möchte ich die Darstellungsverfahren beider Verfasser etwas ausführlicher beschreiben, da diese nach Ansicht beider Autoren zur Gewinnung der verschiedenen Isomeren maßgeblich sind.

Hartley läßt Dimethylsulfat auf trockenes, gepulvertes Kaliumferrocyanid einwirken und erhält so nebeneinander drei Salze einer wahrscheinlich nicht rein darstellbaren Base

$$[Fe(CNCH_3)_6] \cdot (OH)_2,$$

das sauere und das neutrale Sulfat und das Salz der Methylschwefelsäure:

---

[6]) F. Hölzl, M. 48 (1927) 71.
[7]) Gmelin, 8. Aufl., Eisen, B, 619.
[8]) Abegg, Bd. 4, III, 2, B 2, S. 485.

$$[Fe(CNCH_3)_6]\ SO_4$$
$$[Fe(CNCH_3)_6]\ (HSO_4)_2$$
$$[Fe(CNCH_3)_6]\ (CH_3SO_4)_2.$$

Durch Behandeln mit Schwefelsäure, Neutralisieren mit Bariumhydroxyd und Zusatz von Bariumchlorid erhält er das Chlorid der Base, Hexamethyl-isonitril-ferrochlorid:

$$[Fe(CNCH_3)_6] \cdot Cl_2.$$

Dieses Chlorid unterwirft er bei 140° der thermischen Zersetzung. Es spaltet dann nach 6stündigem Erhitzen im Vakuum zwei CH_3Cl-Gruppen ab. Nach Extraktion des Reaktionsproduktes mit Chloroform erhält er aus diesem Lösungsmittel Kristalle der empirischen Zusammensetzung

$$C_{10}H_{12}N_6Fe \cdot x \cdot CHCl_3$$

(α-Form, bis 50% des Reaktionsproduktes).

Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge bekommt er dann als amorphen weißen Niederschlag, der nach dem Ausfällen nicht wieder in Chloroform in Lösung geht, die isomere β-Form (5% des Reaktionsproduktes).

Dieselben Produkte in geringer Ausbeute werden bei der Umsetzung von Jodmethyl und Silberferrocyanid erhalten. Ein zunächst gebildetes Anlagerungsprodukt wird durch verd. warme Salpetersäure in das Hexamethyl-isonitril-ferronitrat und dann in das Chlorid übergeführt:

$$Ag_4[FeCy_6] + 6\,CH_3J = [(CH_3)_6\,FeCy_6]\ J_2 \cdot 4\,AgJ$$
$$+ HNO_3 \longrightarrow [Fe(CNCH_3)_6]\ (NO_3)_2.$$

Hölzl bestätigt die Hartleyschen Ergebnisse[9]) Er läßt dann in Abänderung der Hartleyschen Versuche Jodmethyl auf Silberferrocyanid in absolutem Methylalkohol einwirken und erhält beim Extrahieren der Reaktionsmasse mit Chloroform direkt Hartleys α-Modifikation. Ferner läßt auch er Dimethylsulfat auf trockenes Kaliumferrocyanid einwirken. Nun setzt er jedoch im Gegensatz zu Hartley Salzsäure und Bariumchlorid zu der Lösung, fällt jetzt mit Schwefelsäure und erhält so direkt das Chlorid. Wenn er nun das auf diesem Wege erhaltene Hexamethyl-isonitril-ferrochlorid unter denselben beschriebenen Verhältnissen der thermischen Zersetzung unterwirft, erhält er zunächst eine Kristallfraktion aus Chloroform, die jedoch nach dem Ausfallen in diesem Lösungsmittel nicht wieder in Lösung geht und salzartigen Charakter annimmt. Die aus der Mutter-

[9]) F. Hölzl, M. 48 (1927) 71.

lauge erhaltenen Kristalle sind mit der α-Modifikation Hartleys identisch.

Hölzl bezeichnet nun diese vor der α-Fraktion ausfallenden Kristalle genau so, wie den in Hartleys Versuch erst nach Gewinnung der α-Fraktion sich abscheidenden amorphen Stoff als β-Modifikation, wohl deshalb, weil auch sie nach dem Ausfallen nicht wieder in Chloroform in Lösung gehen. Dadurch erfolgte die von Hölzl nicht beabsichtigte Gleichsetzung der beiden Stoffe in der Literatur und die sich daraus ergebenden Widersprüche.

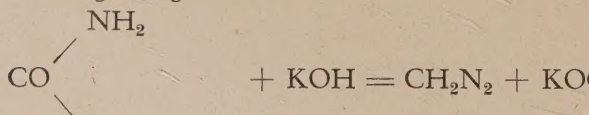
Ich habe der Übersichtlichkeit halber die Eigenschaften und das chemische Verhalten der drei isomeren Formen in einer Tabelle zusammengefaßt, die ich nachstehend wiedergebe (Tab. 1).

Alle drei Formen sind gelblich-weiße, feste Stoffe, die in Kristallen gebundenes Lösungsmittel leicht abgeben. An der Luft, aber auch im Exsikkator, spalten sie langsam Methyl-isonitril ab. Bei höheren Temperaturen zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen, in Methyl-isonitril, Cyan und Eisenoxyd.

Auf die Konstitution und die Isomerie der drei Stoffe werde ich im Zusammenhang mit meinen eigenen Untersuchungen eingehen.

Hölzl und Hartley hatten ihre Stoffe durch stundenlanges Kochen in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Anwendung höherer Temperaturen dargestellt. Eine Umlagerung der Reaktionsprodukte ist unter diesen Verhältnissen nicht ausgeschlossen. Aus diesem Gesichtspunkt heraus sollte die unter milderen Bedingungen verlaufende Methylierung der freien Säure mit Diazomethan versucht werden. Nach erfolgreichen Arbeiten von Julius Meyer, W. Hinke[10]) und W. Schramm[11]) über die Methylierung von anorganischen Säuren mit Hilfe von Diazomethan war zu erwarten, daß auch die Methylester der Ferrocyanwasserstoffsäure nach diesem Verfahren darstellbar sein würden.

Das Diazomethan wurde aus Nitrosomethylharnstoff und Kalilauge hergestellt:



$$CO(NH_2)(N \cdot (NO) \cdot CH_3) + KOH = CH_2N_2 + KOCN + 2\,H_2O.$$[12])

[10]) Jul. Meyer u. W. Hinke, Ztschr. anorgan. Chem. **204** (1932) 29.
[11]) Jul. Meyer u. W. Schramm, Ztschr. anorgan. Chem. **206** (1932) 24.
[12]) F. Arndt, J. Amende, Ztschr. angew. Chem. **43** (1930) 444.

Tabelle 1.

	$[(CNCH_3)_4Fe(CN)_2]$ trans-α-Form	$[(CNCH_3)_4Fe(CN)_2]$ cis(?)-β-Form	$[Fe(CNCH_3)_4](CN)_2$ β-Form Hölzls = γ-Form
$CHCl_3$	lösl., gelbe, platt. Krist.	zuerst lösl., nach d. Fällg. prakt. unlöslich	zuerst lösl., nach d. Krist. unlösl.
H_2O	langsam lösl. Nadeln + $2\,H_2O$	gut lösl. Nadeln + $6\,H_2O$	gut löslich
$FeCl_3$	reine blutrote Färbung ohne Blau	Rotfärbung	keine Färbung (!)
$HgCl_2$	krist. Niederschlg. (Rosetten)	feine mikrosk. Nadeln	Angabe fehlt
$H_2[PtCl_6]$	gelber krist. Niederschlag	gelber kristall. Niederschlag	Angabe fehlt
CH_3J	$[Fe(CNCH_3)_6]J_2$	keine Reaktion	Angabe fehlt
HNO_3	kein Niederschlag	mikrosk. Nadeln Anlagerungsverb.	Angabe fehlt
$AgNO_3$	nach längerem Steh. i. konz. Lösg. Anlagerungsverb. von $[(CNCH_3)_6Fe] \cdot AgNO_3$	auch aus verd. Lösg. sofort krist. Niederschlag von $[(CNCH_3)_6Fe] \cdot AgNO_3$	auf 1 Mol Ester werden 2 Cyangrupp. als AgCN gefällt
Leitfähigkeit	Nichtelektrolyt	Nichtelektrolyt	Elektrolyt
Koord.-zahl d. Eisens	6	6	4
Mol.Gew.	monomolekular	monomolekular	Angabe fehlt.

Da die in der Arbeit von Julius Meyer und W. Schramm auftretende Komplikation der gleichzeitigen Bildung von Aethylester durch unmittelbare Einwirkung der Säure auf den Aether hier nicht gegeben war, konnte die aetherische Lösung des Gases mit der Suspension des Aetherates der Ferrocyanwasserstoffsäure in Aether zur Reaktion gebracht werden. Der Verbrauch an Diazomethan überstieg immer etwas die zur Bildung von Tetramethyl-ferrocyanid erforderliche Menge.

Das nach lebhafter Umsetzung erhaltene Rohprodukt wurde dann nach 2 verschiedenen Verfahren weiterbehandelt. Beim ersten wurde sofort die Trennung der einzelnen Bestandteile durch Extrahieren mit Chloroform durchgeführt. Beim zweiten wurde das Reaktionsprodukt 3—4 Stunden bei 140° gehalten, um zu sehen, ob unter diesen Bedingungen Umlagerungen stattfinden würden. Diese Vermutung wurde durch die Tatsache bestätigt, daß ein Stoff, der beim ersten Verfahren erhalten wurde, beim zweiten Verfahren nicht mehr auftrat. Sonst sind die erhaltenen Produkte die gleichen wie beim ersten Verfahren.

Es enstehen nun bei der Einwirkung von Diazomethan auf Ferrocyanwasserstoffsäure im wesentlichen drei verschiedene Stoffe, die sich durch ihre Löslichkeit in Chloroform unterscheiden. Von einem Stoff konnte gezeigt werden, daß er mit der Hartleyschen α-Form identisch ist. Die beiden anderen zeigen sowohl von der Hartleyschen β-Form als auch von der Hölzlschen γ-Form wesentliche Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten. Ich bezeichne die drei erhaltenen Stoffe mit a, b und c.

Der Stoff a ist ein lockeres, weißes Pulver, das außerordentlich hygroskopisch ist. Er ist löslich in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Chloroform, Aceton und Aether. In wässriger Lösung zersetzt er sich nach wenigen Tagen unter Abscheidung von blauen Flocken, auch an der Luft färbt er sich bald blau. Die Eisenbestimmungen schwanken zwischen 19,7 und 20,1% Eisen. Für einen vierfach methylierten Ester errechnen sich 20,52% Fe. Er besitzt wenig Neigung zur Kristallisation. Mindestens eine Cyangruppe ist in ionisierbarer Form gebunden.

Der Stoff b ist in reinem Zustand ein gelblich-weißes Pulver, das sich im Exsikkator erst nach monatelangem Stehen etwas umlagert. Er ist in seinen sämtlichen Eigenschaften mit der Hartleyschen α-Modifikation identisch. Die Eisenbestimmungen weisen gute Übereinstimmung mit den für den Tetramethylester berechneten Werten auf. Die nach längerem Stehen stattfindende Umlagerung ist erkenntlich daran, daß der Stoff dann nicht mehr völlig in Chloroform in Lösung zu bringen ist und mit Salpeter-

säure einen feinkristallinen Niederschlag gibt. Der frisch gefällte Stoff zeigt diese Eigenschaft selbst dann nicht, wenn man seine mit Salpetersäure versetzte Lösung 48 Stunden stehen läßt.

Im Stoff c liegt wahrscheinlich gar keine einheitliche Substanz vor. Dafür sprechen seine schlechte Kristallisierbarkeit und die schwankenden Fe-Bestimmungen. Getrocknet stellt er ein bräunlich-gelbes Pulver dar. Er ist außerordentlich löslich in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Aceton.

Allen drei Stoffen gemeinsam ist das Auftreten von intensivem Isonitrilgeruch, sowohl in trockenem Zustand als auch in wässriger Lösung mit Natronlauge, sowie die charakteristischen Färbungen mit Ferrichlorid. Das chemische Verhalten der drei Stoffe ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Zur Ermittlung, ob die Methyl-Gruppen an den Cyanrest in der Nitril- oder Isonitril-Form gebunden seien, wurden einige N-Methyl-Bestimmungen gemacht, die zeigen, daß die CH_3-Gruppen in der Isonitril-Form gebunden sind. Ferner wurden die Stoffe auf ionisierbare CN-Gruppen untersucht. Herr Privatdozent Dr. Neuhaus führte freundlicherweise einige kristallographische Bestimmungen durch, die im experimentellen Teil angegeben sind.

Es entsteht nun die Frage nach der Konstitution und nach dem Zustandekommen von isomeren Formen bei den erhaltenen Stoffen.

Wie schon aus den angegebenen Formeln hervorgeht, haben wir in den Isomeren der 4fach methylierten Ferrocyanwasserstoffsäure keine Ester im engeren Sinne des Wortes vor uns, wie sie z. B. bei den Fettsäure-estern vorliegen. Während diese bei der Verseifung wieder in Alkohol und freie Säure zerfallen, spalten jene bei Verseifungsversuchen mit Natronlauge (gegen Säuren sind sie beständig) Methylisonitril ab. Es liegen also hier ganz andere Verhältnisse vor. Der Alkylrest tritt in den Komplex ein und wird, wie wohl einwandfrei feststeht, an die Cyanreste als Isonitril gebunden. Damit steht in Einklang, daß die Beständigkeit und Bildungsfreudigkeit der esterartigen Stoffe mit zunehmender Größe des eingeführten Akylrestes abnehmen; ferner, daß die methylierte Säure noch Chloroform, Salze oder Säuren anzulagern vermag, die aethylierte nur noch sehr lose Kristallchloroform bindet, der Propylester aber gerade noch für sich allein beständig ist.[13])

[13]) Hölzl, M. 48 (1927) 71.

Tabelle 2.

	Stoff a	Stoff b = α-trans-Form	Stoff c
H_2O	hygroskopisch	leicht lösl.; über H_2SO_4 mikroskop. Kristalle	leicht löslich
$CHCl_3$	unlöslich	leicht lösl. Krist. + 4 $CHCl_3$	zerfließlich
$FeCl_3$	Blau-violettfärbung	reine Blutrotfärb.	reine Rotfärb.
$AgNO_3$ in HNO_3-saurer Lösung	flockig, bläulichweißer Niederschlag AgCN + Anlag. Verbindung	kein Niederschlag. Beim Erhitzen Opaleszenz	sofort flockigweißer Niederschlag, Anlagerungsverbindg.
HNO_3 in starker Konzentration	sofort mikrokristalliner Niederschlag. Feine, kurze Nadeln	frisch dargestellt, kein Niederschlag. Nach längerem Stehen im Exsik. langsam Niederschl. aus kurzen, derben Nadeln und Prismen (mikroskopisch)	langsam kurze, derbe Nadeln. Häufig Rosetten, die bei a selten sind.
NaOH in wässriger Lösung	Isonitrilgeruch	Isonitrilgeruch	Isonitrilgeruch

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Methylierungsprodukte der Ferrocyanwasserstoffsäure und die Salze der Hexamethyl-isonitrilferrobase nicht nur als Ester, sondern sehr wohl auch als Einlagerungsverbindungen von vier 4-Methyl-isonitril-Gruppen mit Eisen(2)cyanid, und von sechs Isonitrilgruppen mit Salzen des 2wertigen Eisens aufzufassen. Diese Ansicht findet ihre Bestätigung in der Bildungsweise einer Reihe von Platin-Verbindungen, die von Tschugaeff und Teearu[14]) dargestellt und untersucht wurden. Bei der Einwirkung von Methyl-isocyanid auf $K_2[PtCl_4]$ treten die Ionen

$$[Pt(CH_3NC)_4]^{\cdot\cdot} \text{ und } [PtCl_4]''$$

auf, wobei das basische Komplexion den beiden hypothetischen Basen

$$[Fe(CNCH_3)_6]^{\cdot\cdot} \text{ und } [Fe(CNCH_3)_4]^{\cdot\cdot}$$

entspricht.

$[Fe(CNCH_3)_6]Cl_2$ ist dann entstanden zu denken durch Einlagerung von 6 CH_3NC mit $FeCl_2$. Andererseits ist die nichtdissozierte Verbindung $[Pt(CNCH_3)_2(CN)_2]$ der Hartleyschen α-Form $[Fe(CH_3NC)_4(CN)_2]$ anlag gebaut.

Daraus ergeben sich also ganz allgemein zwei Bildungsweisen der esterartigen Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure, die an Hand der beiden Platinverbindungen von Tschugaeff und Teearu erläutert werden sollen:

1. $[Pt(CN)_4]'' + 2\,CH_3^{\cdot} = (CH_3)_2[Pt(CN)_4]$
$[Pt(CNCH_3)_2(CN)_2]$ (Veresterung)

oder:

2. $H_2[PtCN)_4] + 2\,CH_3NC = [Pt(CH_3CN)_2(CN)_2]$
$+ 2\,HCN$ (Einlagerungsverbindung),

wobei die nach 2 verschiedenen Darstellungsverfahren erhaltenen Stoffe identisch sind.

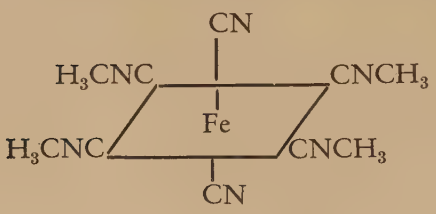
Den Beweis, daß bei α-Tetramethyl-ferrocyanid und Hexamethyl-isonitrilferrocyanid die Methylgruppen an Stickstoff gebunden sind, erbrachte Hartley. Er zersetzte sie 1. mit konz. Schwefelsäure und 2. kochte er sie mit Natronlauge und leitete die dabei entstehenden Gase in Salzsäure. Er erhielt auf diese Weise sowohl Methylamin- als auch Ammoniumsalze.

Isomeriemöglichkeiten entstehen nun 1. aus einer verschiedenen Gruppierung der Liganden um ein sechszähliges Eisenatom und 2. aus einem Wechsel der Koordinationszahl des Eisens von 6 auf 4.

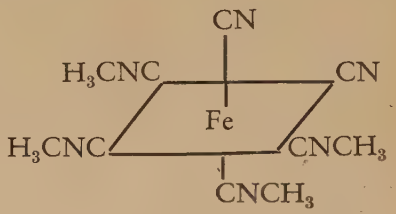
---

[14]) Tschugaeff u. Teearu, B. **47** (1914) I, 568; II, 2643.

Daraus ergeben sich die von Glasstone[15]) und Hölzl (l. c.) vorgeschlagenen Strukturformeln der drei isomeren Methylester der Ferrocyanwasserstoffsäure:



Transform. (α)



Cisform. (β)

$$\left[\begin{array}{cc} CH_3NC & CNCH_3 \\ & Fe \\ CH_3NC & CNCH_3 \end{array}\right] (CN)_2$$

Salzform. (γ)

Glasstone will in der α-Form Hartleys auf Grund der leichteren Anlagerung von Methyljodid die reaktionsfähigere cis-Form sehen, womit allerdings die schlechtere Wasserlöslichkeit und die bessere Reaktionsfähigkeit der β-Form mit Salpetersäure und Silbernitrat im Widerspruch steht. Wahrscheinlicher ist wohl Hölzls Auffassung, der der α-Form die gegen Wasser und Chloroform beständige trans-Form zuschreibt. Die cis-Form hält er, ohne nun allerdings irgendeine Erklärung oder Formulierung der stabilen Hartleyschen β-Form, die ich für die cis-Form halte, zu geben, für so unbeständig, daß sie in Chloroform in die Salz-Form mit 4zähligem Eisen übergeht. Dabei treten 2 Cyan-Gruppen aus dem Komplex ionisierbar in die zweite Sphäre.

Bei Gegenwart von Feuchtigkeit soll dagegen die von ihm beschriebene Verbindung $[Fe(CN)_2(CH_3NC)_3 \cdot H_2O]$ gebildet werden.

Ungeklärt bleibt, warum aus angeblich demselben Hexamethylisonitrilferrochlorid einmal die β-Form, das andere Mal die γ-Form entsteht. Hartley betont nach eingehender Untersuchung des Chlorids ausdrücklich das Fehlen von Isomerie-Erscheinungen, auch wenn die Darstellung vom Silbersalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ausging. Die verschiedenen Darstellungsverfahren des Chlorids, die die Verfasser als Begründung für das Auftreten der beiden verschiedenen Formen geben, zeigen meines Erachtens so geringe graduelle Unterschiede, daß man sie nicht als befriedigende Erklärung auffassen kann.

---

[15]) S. Glasstone, Journ. chem. Soc. **1930**, 321.

Was nun die Konstitution der von mir erhaltenen Stoffe anbelangt, so nehme ich für den Stoff b, der mit der Hartley-schen α-Form identisch ist, auch die Hölzlsche Auffassung an, daß hier die trans-Form mit 6zähligem Eisen vorliegt. Dem Stoff kommt also die Formel

$$[Fe(CNCH_3)_4(CN)_2]$$

zu.

Der bei längerem Aufbewahren der α-Form durch Umlagerung auftretende Stoff könnte vielleicht mit der Hartley-schen β-Form identisch sein (siehe auch kristallographische Bestimmungen).

Die Verbindung a besitzt ionisierbare Cyan-Ionen, ihr sonstiges Verhalten aber weicht von der Hölzlschen Elektrolyt-Form ab. Ihr Entstehen wird scheinbar von Feuchtigkeit begünstigt. Es ist denkbar, daß aus dem Komplex $[Fe(CNCH_3)_4(CN)_2]$ eine Cyan-Gruppe heraustritt, und statt dessen 1 Molekül Wasser in den Komplex aufgenommen wird. Dem Stoff käme also die Formel

$$\left[\begin{array}{ll} & H_2O \\ Fe & CN \\ & (CNCH_3)_4 \end{array}\right] CN$$

zu. Aus dem sich daraus vergrößernden Molekulargewicht können dann auch die Minus-Werte für die Eisenbestimmungen erklärt werden.

Was den Stoff c anbelangt, so ist er aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemenge von Salzen teilweise methylierter Ferrocyanwasserstoffsäure mit der Hexamethyl-isonitril-ferrocyanidbase. Das Zustandekommen dieser Verbindungen kann folgendermaßen erklärt werden.

In dem zu den Umsetzungen verwendeten Aetherat der Ferrocyanwasserstoffsäure sind 3 Mol Aether auf 1 Mol Säure gebunden (siehe auch Hölzl).[16]) Über die Art dieser Bindung herrschen Widersprüche.[17]) Wahrscheinlich liegt ein tertiäres Oxoniumsalz vor:

$$[Fe(CN)_6]\begin{cases} H \\ [H\cdot\cdot O(C_2H_5)_2] \\ [H\cdot\cdot O(C_2H_5)_2] \\ [H\cdot\cdot O(C_2H_5)_2] \end{cases}$$

[16]) F. Hölzl, J. Krakora, M. **64** (1934) 97.
[17]) Gmelin, 8. Aufl., Band Eisen B, 621.

Das Diazomethan kann nun sowohl mit dem an den Säurerest gebundenen Proton, als auch mit dem des Aethoxonium-Restes reagieren. Dabei entstehende Methylradikale könnten noch an die 5. und 6. Cyangruppe von Tetramethyl-ferrocyanid unter Bildung des Kations

$$[Fe(CH_3CN)_6]^{\cdot\cdot}$$

angelagert werden. Dieses könnte dann mit teilweise methylierter Säure zu Verbindungen von etwa folgendem Bau zusammentreten:

$$[Fe(NCCH_3)_6] \cdot [Fe(NCCH_3)_2(CN)_4].$$

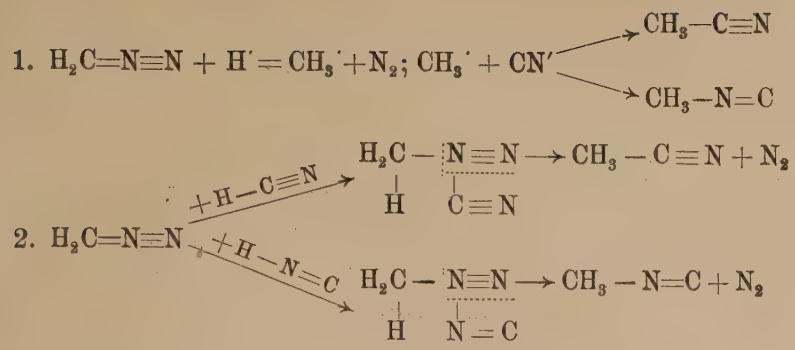
Im Vorhergehenden wurde der Versuch gemacht, die bei der Darstellung der Ester der Ferrocyanidwasserstoffsäure auftretenden Isomeriefälle aus der Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Isonitril- und Cyan-Gruppen bzw. aus der Annahme von 4- und 6zähligem Eisen zu erklären. Es ergäbe sich jedoch eine weitere Isomerie-Möglichkeit, wenn ein Teil der Methylgruppen mit den Cyangruppen der Säure zu Acetonitril an Stelle von Methyl-isonitril zusammenträte. Wie weit diese Annahme berechtigt ist, sollte durch die folgenden Versuche geprüft werden.

Die Möglichkeit einer Bildung von Acetonitril neben Methylisonitril scheint, wennn auch in geringer Menge, sowohl bei den Hartleyschen und Hölzlschen als auch bei unseren Versuchen durchaus gegeben. Denn sowohl bei der Veresterung freier Blausäure mit Diazomethan als auch bei den Umsetzungen von Jodmethyl oder Dimethylsulfat mit Salzen der Blausäure bilden sich immer beide Stoffe nebeneinander, wenn auch ihr Mengenverhältnis je nach Wahl der Reaktionspartner und der Temperatur verschieden ist.

Die Tatsache, daß bei allen bisherigen Veresterungsversuchen der Ferrocyanwasserstoffsäure in den isolierten Reaktionsprodukten kein Acetonitril, sondern nur Isonitril nachgewiesen werden konnte, weist auf eine Analogie mit der Umsetzung von Silbercyanid mit Jodmethyl hin und wirft die Frage auf, weshalb gerade in diesen Fällen die Bildung von Isonitril begünstigt ist.

Eine Erklärung für das Zustandekommen der verschiedenen Mengenverhältnisse beider Stoffe scheint folgende Überlegung zu geben.

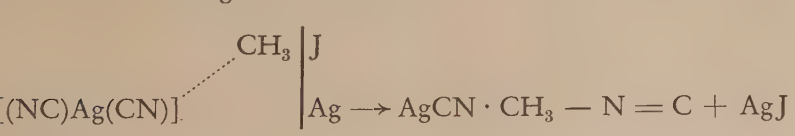
Für den Reaktionsmechanismus der Veresterung von Blausäure mit Diazomethan ergeben sich 2 Möglichkeiten:



Da Kaliumcyanid merklich hydrolytisch gespalten ist, also ebenfalls freie Blausäure und Cyanionen liefert, dürften bei seiner Umsetzung mit Dimethylsulfat die Verhältnisse ähnlich liegen. Es ist im Rahmen dieser Überlegung gleichgültig, ob man eine Ionen-Reaktion oder eine molekulare mit 2 tautomeren Formen der Blausäure annimmt. Wesentlich ist lediglich, daß eine gewisse Beweglichkeit der Cyan-Gruppen vorhanden ist, die der Grund dafür zu sein scheint, daß je nach den äußeren Bedingungen mindestens 50%, meist aber noch mehr, Acetonitril gebildet werden.[18])

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Anwendung unlöslicher oder komplexer Cyanide, bei denen die Cyanreste praktisch undissoziierbar an das Metallatom gebunden sind.

Bei der Umsetzung von 2 Mol Silbercyanid mit 1 Mol Jodmethyl bildet sich die Verbindung $AgCN \cdot CH_3NC$. Das scheint ein weiterer Beweis der von Wagner[19]) und von Bodländer[20]) aufgestellten, allerdings in neuerer Zeit von Schmitz-Dumont[21]) bestrittenen Auffassung zu sein, daß dem unter bestimmten Bedingungen gefällten Cyansilber die Formel $[Ag(CN)_2]Ag$ zukommt. Denn die Reaktion spielt sich wahrscheinlich folgendermaßen ab:



[18]) v. Pechmann, B. **28** (1895) 857; Peratoner, Palazzo, R.A.L. (5) **16**, II, 436, 510; Gazz. **38**, I, 107; Kaufler, Pomeranz, M. **22**, 494; Walden, B. **40** (1907) 3215 u. a.

[19]) Wagner, Verh. d. Vers. D. Ntf. u. Ärzte **1902**, I 69.

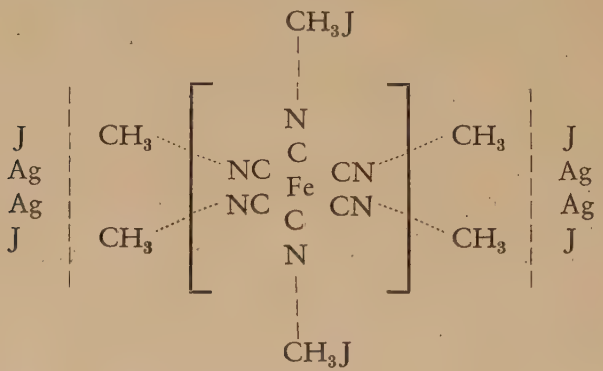
[20]) Bodländer u. Lucas, Ztschr. anorgan. Chem. **41** (1904) 192.

[21]) Schmitz-Dumont, B. **72** (1939) I, 298.

und nicht:

$$AgCN \cdots CH_3 \mid J\ Ag\ (CN)$$

Das stände in Übereinstimmung mit der Umsetzung von Jodmethyl mit Silberferrocyanid:



wobei sich auch zunächst Methyljodid an die Cyangruppen anlagert, 4 Jodatome mit Silber abgespalten werden, die dazugehörigen Methylgruppen als Isonitril gebunden werden, während die restlichen 2 Jodatome durch andere Säurereste ersetzbar sind. Die beiden dazugehörigen Methylgruppen sind viel loser an die beiden Cyangruppen gebunden und spalten bei der thermischen Dissoziation im Vakuum als Methyljodid ab.

Daraus scheint hervorzugehen, daß die Cyangruppen im Eisenkomplex nicht gleichwertig in ihrem Reaktionsvermögen sind. Das ist verständlich, wenn man annimmt, daß zwei die Valenzelektronen des Eisens, die restlichen vier die Valenzelektronen der außerhalb des Komplexes stehenden Kationen aufnehmen. Allerdings ist die Verschiedenheit nicht so groß, daß dadurch isomere Formen der Metallsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure auftreten, wie sie in einer Mitteilung von Briggs[22]) zunächst angenommen wurden, die aber später von ihm selbst widerrufen wurde. Wohl aber tritt die Sonderstellung von 2 Cyangruppen deutlich in ihrem anders gearteten Additionsvermögen hervor.

Diese Betrachtungen zeigen zwar, daß bei dem vorstehenden Verfahren fast ausschließlich die Bildung von Isonitril zu erwarten ist, schließen jedoch eine, wenn auch geringe gleichzeitige Bildung von Acetonitril nicht aus, wie sie ja bei der Umsetzung

[22]) Briggs, Journ. chem. Soc. **99** (1911) 1019, **117** (1920) 1029.

von Jodmethyl und Silbercyanid auch tatsächlich beobachtet wird. Auch sekundär wäre sie denkbar bei der thermischen Zersetzung der Hartleyschen Verbindung $[Fe(CH_3NC)_6]Cl_2$ bei 140°, da Isonitrile sich häufig bei höheren Temperaturen irreversibel in die entsprechenden Nitrile umlagern; zum Beispiel geht $AgCN \cdot C_2H_5NC$ nach 4stündigem Erhitzen auf 160° in $AgCN + C_2H_5CN$ über.[23]) Die Tatsache, daß das gebildete Nitril dabei abgespalten wird, legt auch für das Eisen die Vermutung nahe, daß, wenn wirklich eine Umlagerung stattfände, die entsprechende Nitrilverbindung nicht beständig sein würde. Die größere Haftfestigkeit der Isonitrilmolekel am Eisenatom dürfte sich aus dem ungesättigten Charakter der Gruppierung: $R-N=C$ erklären.

Eher könnten schon unter den milden Bedingungen der Veresterung von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Diazomethan auch Verbindungen mit einer Nitril-Gruppierung der Liganden auftreten. Daß sie bis jetzt auch hier nicht faßbar waren, deutet von vornherein darauf hin, daß es sich wahrscheinlich um sehr zersetzliche Stoffe handelt.

Es galt nun zu prüfen, wie weit Eisen überhaupt in der Lage ist, Acetonitril-Gruppen als Liganden zu binden. Aus diesem Grunde sollte versucht werden, Einlagerungsverbindungen durch Umsetzung von Eisencarbonyl-halogeniden mit Acetonitril zu bilden und andererseits die Gangbarkeit dieses Weges durch entsprechende Umsetzungen mit Methylisonitril zu prüfen. Bestände eine größere Affinität des Eisenatoms zum Isonitril, so wären im zweiten Falle Verbindungen von dem Typus der Hartleyschen zu erwarten, z. B.:

$$[Fe(CO)_4]J_2 + 6\,CH_3NC = [Fe(CH_3NC)_6]J_2 + 4\,CO$$

die durch thermische Dissoziation wiederum in den Ester überführbar sein müßten:

$$[Fe(CH_3NC)_6]Cl_2 \xrightarrow{+\ 140^\circ} [Fe(CH_3NC)_4(CN)_2] + 2\,CH_3Cl.$$

Den Carbonylhalogeniden wurde deshalb der Vorzug vor den einfachen Halogeniden gegeben, weil aus entsprechenden Versuchen mit Pyridin hervorgeht, daß in diesem Falle eine höhere Koordinationszahl des Eisens erreicht wird, als wenn man die einfachen Halogenide verwendet. Von den Carbonylhalogeniden erreicht wiederum das Jodid gegen Pyridin als einziges die Koordinationszahl 6, während die anderen maximal nur 4 Mol Pyridin einlagern.[24])

Zu den Umsetzungen wurden das Tetracarbonyl-jodid und das Tetracarbonyl-chlorid verwendet, die nach von Hieber

[23]) Guillemard, C.r.d. l'acad. d. sciences, **144** (1907) 141.
[24]) Hieber, Bader, B. **61** (1928) 1719.

und Bader[24]) ausgearbeiteten Verfahren aus Eisenpentacarbonyl und Halogen in indifferenten Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen dargestellt wurden. Das Methylisonitril wurde nach Gautier[25]) aus Jodmethyl und Silbercyanid hergestellt.

An sich vermag Acetonitril mit Metallhalogeniden ohne weiteres Molekülverbindungen zu bilden. In der Literatur sind eine ganze Anzahl derartiger Verbindungen beschrieben, so z. B. mit Platin-, Aluminium- und Magnesium-Halogeniden.

Aus den bereits erwähnten Versuchen von Hieber und Bader geht hervor, daß Eisentetracarbonyljodid am ehesten Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 erwarten läßt. Versuche von Menschutkin[26]) mit Acetonitril und dem Aetherat des Magnesiumjodids und Versuche von Perrier[27]) mit Aluminiumchlorid und Acetonitril zeigen ferner, daß die Zahl der angelagerten Nitrilmoleküle bei tiefen Temperaturen größer ist als bei höheren. Aus diesen Gründen sollte zunächst die Umsetzung von Tetracarbonyljodid mit Acetonitril bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

Die beiden Stoffe reagieren, sowohl unmittelbar als auch in aetherischer Lösung zusammengebracht, unter kräftiger CO-Entwicklung. Der Reaktionsverlauf ist bei Eiskochsalz-Kühlung und bei Zimmertemperatur der gleiche: unter CO-Entwicklung und Grünfärbung der Lösung scheiden sich rautenförmige Kristalle ab. Sie sind zunächst blaßgelb und durchscheinend, zersetzen sich aber bereits nach kurzer Zeit in der Lösung. Ihre genaue Zusammensetzung war nicht zu ermitteln, da sie überaus hygroskopisch und nicht unzersetzt zur Wägung zu bringen sind. Beim Erhitzen im Vakuum bildet sich ein schwarzes Sublimat, wohl in erster Linie elementares Jod, während der Rückstand C- und N-frei ist.

Da die Chloride der vorliegenden Stoffe im allgemeinen beständiger sind als die Jodide, sollte versucht werden, das erhaltene Jodid in das Chlorid überzuführen. Das Jodid wurde in Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von trockenem Chlorwasserstoffgas versetzt. Es konnte aber nur ein weißer kristalliner Niederschlag isoliert werden, der sich als Ammoniumchlorid erwies. Dieses ist wahrscheinlich entstanden durch Verseifung eines intermediär gebildeten salzsauren Imidoaethers aus Acetonitril und Methylalkohol unter Einfluß von Chlorwasserstoff.

---

[25]) Gautier, A. ch. (4) **17**, 215.
[26]) Menschutkin, Z. anorgan. Chem. **61** (1909) 109.
[27]) Perrier, Bl. (3) **13**, 1031.

Bei dem Versuch, die alkoholische Lösung der Kristalle mit Schwefelsäure und Silbersulfat in das Sulfat, und durch anschließendes Behandeln mit Bariumchlorid in das Chlorid überzuführen, konnten aus Aethylalkohol durch Zusatz von Aether gut ausgebildete, 1—2 mm große gelbliche Kristalle erhalten werden. Sie enthielten jedoch keinen Kohlenstoff mehr. Die Entstehung eines Sublimats von Ammoniumchlorid beim Erhitzen auf 140° und die Analysenergebnisse sprechen für die Bildung einer Eisenchlorid-Ammoniak-Verbindung, die wohl auch wieder durch Verseifung des Nitrils entstanden ist.

Da das Jodid nicht in das Chlorid zu überführen war, sollte versucht werden, das Chlorid direkt aus Eisentetracarbonylchlorid darzustellen. Bei der direkten Umsetzung mit Acetonitril fiel zunächst ein weißer Niederschlag, der sich jedoch schon in der Lösung schnell schmutzig hellbraun färbte. Da eine aetherische Lösung von Acetonitril scheinbar das gleiche Produkt sauberer und haltbarer lieferte, wurde diese Umsetzung vorgezogen. Obwohl in dem gebildeten Stoff bei der qualitativen Analyse gleich nach der Darstellung Stickstoff nachgewiesen werden konnte, traten nach einigen Tagen bei der Verbrennung nur noch Spuren von Stickstoff auf. Da der Stoff jedoch 13,4% C und nur 23,72% Fe enthält, scheint es sich um eine Aether-Anlagerungsverbindung zu handeln, die lose gebundenes Acetonitril sehr rasch abgibt. Allerdings ist der Kohlenstoffgehalt im Vergleich zu den bisher beschriebenen Ferrochloridaetherverbindungen sehr hoch.[28])

Alle diese Versuche ergaben schlecht definierte, sehr zersetzliche Produkte. Deshalb sollte untersucht werden, ob mit Methylisonitril beständigere Stoffe gebildet würden. Da bei den Methylestern der Ferrocyanwasserstoffsäure die Isonitrilgruppen ziemlich fest an das Eisen gebunden sind, ließ dieser Weg von vornherein bessere Ergebnisse erwarten; diese Vermutung wurde durch die Versuche bestätigt.

Bei der Umsetzung von Tetracarbonyljodid mit Isonitril in aetherischer Lösung konnte aus dem Rohprodukt durch Umkristallisieren aus heißem Aethylalkohol ein ziemlich luftbeständiger Stoff in rotbraunen Kristallblättchen erhalten werden. Im Exsikkator zersetzt er sich auch bei wochenlangem Aufbewahren kaum. Er ist in Wasser und heißem Aethylalkohol gut löslich, in Aether unlöslich. Mit Natronlauge gibt er starken Isonitrilgeruch, desgleichen beim Erhitzen, wobei er unter Zersetzung schmilzt. Beim Umkristallisieren trat immer eine leichte Zer-

[28]) Manchot, Haas, B. 45 (1912) 3052.

setzung ein, wohl unter Bildung von Eisenhydroxyd, so daß der Stoff nicht ganz rein zur Analyse gelangte; die erhaltenen Werte sprechen für die Bildung der erwarteten Verbindung $[Fe(CH_3NC)_6]J_2$.

Auch die Umsetzung von Tetracarbonylchlorid mit Isonitril in aetherischer Lösung führte zu einem gut kristallisierenden, noch beständigeren Stoff. Durch Umkristallisieren mit Aethylalkohol oder Aceton unter Zugabe von Aether unter Eiskochsalzkühlung konnten rötlich-gelbe, stark lichtbrechende, derbe Kristalle (teils Würfel, teils Oktaeder) erhalten werden, die ebenfalls mit Natronlauge oder beim Erhitzen starken Isonitrilgeruch geben und unter Zersetzung schmelzen. Beim Umkristallisieren aus heißem Aethylalkohol oder Aceton bildete sich jedesmal ein hellgelber, feinverteilter Niederschlag, der nicht wieder in Lösung ging. Beim Erhitzen und mit Natronlauge verhielt er sich ähnlich wie die Kristalle.

Obwohl das allgemeine Verhalten darauf hinweist, daß Isonitril-Gruppen angelagert sind, stimmen die Analysenergebnisse weder mit der Zusammensetzung des erwarteten Stoffes $[Fe(CH_3NC)_4]Cl_2$ noch mit der irgend eines Stoffes mit weniger oder mehr Isonitril-Gruppen überein. Ob nun beim Umkristallisieren Lösungsmittel angelagert wurde und Isonitril-Gruppen aus dem Komplex verdrängt wurden, ob nur ein Teil der CO-Gruppen durch Isonitril ersetzt wurde, oder ob Mischkristalle vorlagen, konnte noch nicht entschieden werden, da die Gesamtausbeute nach dem Umkristallisieren nur etwa 45 mg betrug, wovon die Hauptmenge für die Verbrennungen verbraucht wurde.

Wegen Mangel an Ausgangsmaterial (Jodmethyl und Silbersalzen) und Zeit war eine Wiederholung der Versuche unter den heutigen Verhältnissen nicht mehr möglich. Auch die geplante Überführung des Umsetzungsproduktes von Methylisonitril mit Eisentetracarbonyljodid in das Chlorid konnte nicht mehr durchgeführt werden, desgleichen auch nicht die anschließende thermische Zersetzung.

Mit Sicherheit läßt sich aber bereits jetzt auf Grund dieser Ergebnisse feststellen, daß das Eisenatom eine wesentlich stärkere Verwandtschaft zum Methylisonitril als zum Acetonitril zeigt. Eine Isomeriemöglichkeit der Methylester der Ferrocyanwasserstoffsäure durch einen teilweisen Gehalt an Acetonitrilgruppen neben Isonitrilgruppen kann also nicht angenommen werden. Selbst wenn diese Gruppen wirklich gebildet würden, so dürften sie bereits beim Aufbewahren des Rohproduktes, spätestens aber beim Umkristallisieren aus dem Komplex abspalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Aetherats der Ferrocyanwasserstoffsäure.
(Nach H. u. W. Biltz.)[1])

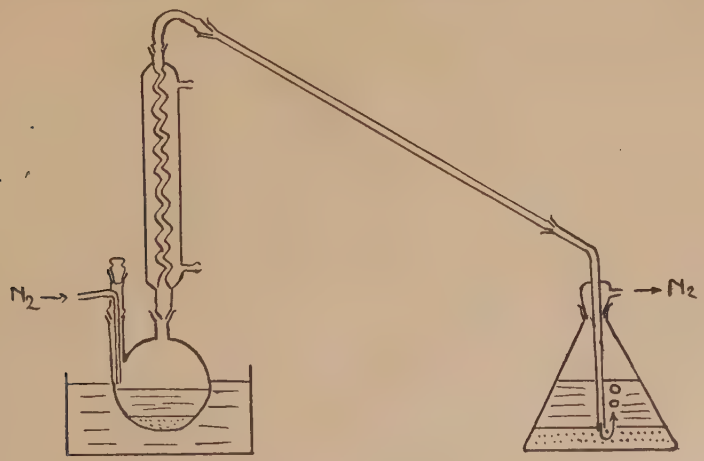
Ein besonders reines Produkt wurde durch 2maliges Filtrieren der aethylalkoholischen Lösung der Säure durch eine Kohleschicht und sehr sorgfältiges, wiederholtes Auswaschen des Aetherat-Niederschlages mit getrocknetem, absolutem Aether erhalten.

Beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf + 80° trat kaum noch eine Verfärbung auf. Das Aetherat verlor 2,6 bis 2,8 Mol Aether auf 1 Mol Säure. Es liegt also in schwacher Zersetzung das tertiäre Oxoniumsalz der Säure vor. Zur Prüfung der Reinheit der Säure wurden von Herrn Dr. Hoehne[2]) einige mikroanalytische Eisenbestimmungen gemacht.

Gef. 25,73% Fe Ber. 25,86% Fe

Darstellung von Diazomethan.
(Nach F. Arndt u. J. Amende.)[3])

In Abänderung der Vorschrift erwies sich für die Darstellung von Diazomethan und seine Umsetzung mit Ferrocyanwasser-



[1]) H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 3./4. Aufl. 1920, 141.
[2]) Jul. Meyer u. K. Hoehne, Mikrochem. **16** (1934) 187.
[3]) F. Arndt u. J. Amende, Ztschr. angew. Chem. **43** (1930) 444.

stoffsäure nachstehende Apparatur sehr zweckmäßig. Dabei wird einmal das lästige Abfiltrieren größerer Aethermengen vom Reaktionsprodukt vermieden. Ferner wird das Entweichen des giftigen Diazomethans in die Umgebung nahezu völlig verhindert.

Ein 2fach tubulierter Schliffkolben wird unter Kühlung auf — 15° mit 90 ccm 50proz. Kalilauge, 300 ccm Aether und 30 g Nitrosomethylharnstoff beschickt und auf einem Wasserbade auf + 45° erwärmt. Nun wird über eine Waschflasche, die als Blasenzähler dient, aus einer Bombe Stickstoff über das Reaktionsgemisch geleitet. Das Gemenge von Diazomethan, Aether, Wasserdampf und Stickstoff passiert dann einen aufgesetzten senkrechten Schlangenrückflußkühler, in dem Aether und Wasserdampf kondensiert werden. Das Diazomethan-Stickstoff-Gemisch wird dann durch ein absteigendes Rohr in eine durch Eiskochsalzmischung auf — 15° gekühlte Vorlage eingeleitet. In dieser befindet sich ein Gemisch von etwa 300 ccm abs. Aether und 45 g Aetherat der Ferrocyanwasserstoffsäure. Durch das Einströmen des Gases wird eine Bewegung der Säure hervorgerufen, die genügt, um den größten Teil des Diazomethans in dem Maße, wie es einströmt, zu verbrauchen.

Umsetzung der Diazomethan-Lösung mit Ferrocyanwasserstoffsäure.

Bei den ersten Versuchen wurde die bei + 80° im Wasserstoffstrom getrocknete Ferrocyanwasserstoffsäure wieder mit abs. Aether versetzt. Dabei trat starke Erwärmung und Volumenvergrößerung auf. Wenn diese Aufschlämmung in Aether mit Diazomethan umgesetzt wurde, zeigte sich jedoch, daß die vorher getrocknete Säure stark an Reaktionsfähigkeit eingebüßt hatte. Die Stickstoffentwicklung war nach 8 Tagen noch nicht beendet. Deswegen wurde zu den folgenden Umsetzungen unmittelbar das im Vakuum getrocknete Oxoniumsalz verwendet.

Wurde das in Aether aufgeschwemmte Aetherat mit Diazomethan versetzt, so erfolgte sofort stürmische Stickstoff-Entwicklung und Erwärmung, und das schwach-grünliche Aetherat färbte sich gelblich. Die völlige Umsetzung, erkenntlich daran, daß keine Stickstoff-Entwicklung mehr auftritt und zugesetzte Diazomethan-Lösung nicht mehr entfärbt wird, war bei Zimmertemperatur nach etwa 24 Stdn. beendet. 45 g Aetherat reagieren mit etwa 26 g Diazomethan (3½ Destillationen) und ergeben etwa 50 g bei 40° im Vakuum getrockneten Rohester, der wahrscheinlich noch etwas durch Aether, Polymethylene und andere Beimengungen verunreinigt ist. Der Verbrauch an Diazomethan überschreitet also etwas den zur Bildung von Tetramethyl-ferrocyanid erforderlichen Wert.

Darstellung des Stoffes a.

20 g des Rohesters werden in ungefähr 150 ccm Chloroform aufgelöst und der Rückstand abgesaugt. Der Rückstand wird mehrmals mit heißem Chloroform ausgewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Im Filtrat befinden sich die Stoffe b und c. Der getrocknete Rückstand, ein blaues Pulver, wird in 50 ccm heißem Aethylalkohol aufgelöst, von ausfallenden blauen Flocken abfiltriert und mit 20 ccm Aether gefällt. Der rein-weiße Niederschlag wird noch einmal aus heißem Aethylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 1,8 g (9% des Rohesters). Der Stoff tritt aus nicht völlig geklärten Gründen mitunter gar nicht auf. Wahrscheinlich wird sein Auftreten durch Feuchtigkeit begünstigt. Damit steht in Einklang, daß er nicht erhalten werden konnte, wenn man den Rohester 3—4 Stdn. im Vakuum erhitzt und dann das Reaktionsprodukt nach der eben beschriebenen Methode weiter behandelt.

0,4890 g Subst.: 0,1379 g Fe_2O_3
0,3918 g Subst.: 0,1128 g Fe_2O_3
$FeC_{10}N_6H_{12}$ Ber. 20,53% Fe Gef. 19,77% Fe
20,14% Fe

Darstellung des Stoffes b.
(Hartleys α-Modifikation.)

Die Chloroform-Lösung des Rohesters wird unter Eiskochsalz-Kühlung bei stetem Umschwenken tropfenweise mit abs. Aether versetzt. Dabei fallen zuerst bräunliche Verunreinigungen in Flocken aus, von denen abfiltriert wird. Die klare goldgelbe Lösung wird weiter unter Kühlen mit Aether versetzt, bis ein weißer, kristalliner Niederschlag ausfällt. Nun wird langsam weiter solange Aether zugesetzt, bis sich am Boden des Gefäßes eine ölige Schmiere zu bilden anfängt, aus der keine Kristalle mehr erhalten werden können. Nun wird der kristalline Niederschlag abgesaugt und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Beim Wiederauflösen in Chloroform bleibt ein weißer, amorpher Rückstand, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat wird wieder unter Kühlung mit Aether versetzt, und es fällt jetzt in kleinen Kristallblättchen der reine Stoff b, der noch einmal aus Chloroform umkristallisiert wird. Wenn man bei Zimmertemperatur das Chloroform langsam verdampfen läßt, erhält man prachtvolle zitronengelbe, durchsichtige, rechteckige Tafeln bis zu 2 cm Kantenlänge. An der Luft und im Vakuum geben diese Kristalle ihr Chloroform bald ab und zerfallen in ein amorphes, gelbes Pulver. Aus diesem Grunde war eine röntgenographische

Auswertung der Kristalle bis jetzt noch nicht möglich. Ausbeute 5—6 g (25—27% des Rohesters).

12,673 mg Sbst.: 3,696 mg Fe_2O_3; Gef.: 20,35% Fe.
10,510 mg Sbst.: 2,041 mg Fe_2O_3; Gef.: 20,41% Fe.
Ber. 20,53% Fe.

Kristallchloroform-Bestimmung von Stoff b.

Etwa ½ g des frisch gefällten Kristallpulvers von Stoff b wird im Vakuum auf 60° 2 Stdn. erhitzt. Es verliert dann etwa 4 Mol Chloroform auf 1 Mol Ester.

0,3259 g Sbst.: 0,1191 g Trock.Sbst.: 3,96 Mol $CHCl_3$.
0,5101 g Sbst.: 0,1841 g Trock.Sbst.: 3,91 Mol $CHCl_3$.

Darstellung des Stoffes c.

Das Filtrat mit der öligen Schicht vom Stoff b wird im Vakuum eingedampft und bei 40—50° getrocknet. Eine Reinigung der Substanz durch Wiederauflösen in Chloroform und nochmaliges Ausfällen mit Aether erwies sich als unmöglich, da keine kristallisierten Produkte mehr erhalten werden konnten, sondern immer nur braune Schmieren. Der getrocknete Stoff wurde in Wasser gelöst und gab daraus mikroskopisch kleine Nadeln. Aus Methylalkohol konnten einige bis 2 mm lange Kristalle erhalten werden, die jedoch nach wenigen Tagen milchig weiß und undurchsichtig wurden, ohne weiter zu wachsen. Zu den Analysen und Reaktionen wurde der Stoff aus Methylalkohol unter Zusatz von abs. Aether ausgefällt. Die Lösung neigt stark zur Bildung von Emulsionen und Schmieren. Wahrscheinlich liegt überhaupt keine einheitliche Substanz mehr vor. Vielleicht ist unter Einfluß von Methylalkohol die Hexamethylisonitril-ferrocyanwasserstoffbase entstanden, die auch von Hartley und Hölzl als unbeständig und leicht zerfließlich beschrieben wird. Ausbeute an getrocknetem Rückstand 11,0 g (ca. 55% des Rohesters).

0,3635 g Sbst.: 0,1020 g Fe_2O_3; Gef. 19,63% Fe.
0,4869 g Sbst.: 0,1351 g Fe_2O_3; Gef. 19,41% Fe.
Ber. 20,53% Fe.

Untersuchung der nach Erhitzen des Rohesters auf + 140° auftretenden Reaktionsprodukte.

Es wurde nun untersucht, ob bei der thermischen Zersetzung bei 140° im Vakuum andere Produkte als die bisher erhaltenen auftreten, d. h. ob unter diesen Bedingungen eine Identität des Reaktionsverlaufes mit dem von Hartley oder Hölzl beobachteten

erzielt werden könnte. Es zeigt sich aber eine weitgehende Übereinstimmung mit den Reaktionsprodukten des zuerst beschriebenen Verfahrens, nur Stoff a konnte nach der thermischen Zersetzung nicht mehr erhalten werden.

30 g Rohester wurden in einem Schliffkolben 3 Stdn. lang in einem Glycerinbad von 140° im Vakuum erhitzt. Das gelblichweiße Pulver färbte sich während dieser Zeit etwas bräunlich, doch waren weder Gasentwicklung noch Anzeichen sonstiger Zersetzung zu bemerken. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in 200 ccm Chloroform aufgelöst. Es löste sich diesmal völlig bis auf einige Verunreinigungen, von denen abfiltriert wurde; die Lösung war diesmal ziemlich dunkelbraun gefärbt und zeichnete sich von Anfang an durch eine außerordentlich schlechte Filtrierbarkeit aus. Aufkochen und Zusätze von Tierkohle konnten weder die dunkle Färbung der Lösung beseitigen, noch die Filtrierbarkeit der Lösung im günstigen Sinne beeinflussen. Es wurde wieder wie bei Darstellungsverfahren 1 unter Kühlung mit Aether versetzt, jedoch vom Abtrennen der zuerst ausfallenden braunen Verunreinigungen in Anbetracht der schlechten Filtrierbarkeit abgesehen. Es bildete sich wieder zuerst ein kristalliner Niederschlag und bei stärkerem Aetherzusatz eine ölige Schicht. Der kristalline Niederschlag erwies sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform mit dem Stoff b identisch. Die ölige Schicht zeigt dasselbe Verhalten wie Stoff c. Die Ausbeuten sind etwa die gleichen.

Umlagerungsprodukt des Stoffes b.

Im Anschluß an die Beschreibung der drei erhaltenen Stoffe sei erwähnt, daß wahrscheinlich noch ein vierter Stoff auftritt, der wahrscheinlich mit der Hartleyschen β-Form identisch ist. Dieser Stoff kann beim Umkristallisieren des länger aufbewahrten Stoffes b aus Chloroform als unlöslicher Rückstand erhalten werden. In Anbetracht der sehr geringen Ausbeute konnten nur wenige Reaktionen des Stoffes untersucht werden. Er gab mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung und wurde durch Silbernitrat scheinbar quantitativ gefällt. Wenn man eine wässrige Lösung des Stoffes b mit einer Beimischung des Umlagerungsproduktes mit Silbernitrat versetzt, fällt sofort ein weißer Niederschlag. Wird nun Ferrichlorid zugesetzt, so zeigt sich wieder die völlig reine Rotfärbung, die für den Stoff b charakteristisch ist. Mit Salpetersäure tritt sofort ein kristalliner Niederschlag auf, der unter dem Mikroskop dem Ammonium-Magnesiumphosphat sehr ähnlich ist. Der reine Stoff b zeigt diese Eigenschaft nicht.

Bestimmung der Art der CN-Bindung in den erhaltenen Stoffen.

Die erhaltenen Stoffe wurden sodann auf ionisierbare Cyangruppen untersucht. Wenn Cyangruppen in der äußeren Sphäre auftreten, muß mit Silbernitrat ein Niederschlag von Cyansilber entstehen. Damit scheidet von vornherein aus, daß bei Stoff b Cyangruppen außerhalb des Komplexes vorhanden sind, da dieser Stoff erst nach sehr langem Stehen mit Silbernitrat eine kristallisierte Anlagerungsverbindung, aber kein Cyansilber bildet. Dagegen geben die Stoffe a und c in wässriger Lösung mit Silbernitrat sofort flockige Niederschläge, die dem Cyansilber sehr ähnlich sehen.

Um festzustellen, ob es sich hier wirklich um reines Cyansilber oder um Anlagerungsverbindungen handelt, wurden einmal die Niederschläge mit Silbernitrat qualitativ auf Eisen und Blausäure untersucht, ferner die reinen Stoffe a, b und c qualitativ auf Blausäure. Die Silbernitrat-Niederschläge wurden mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Ferrocyankaliumlösung versetzt. Beide Male bildete sich ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau. Zur Prüfung auf Blausäure wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt, etwas Ferrosulfat und Ferrichloridlösung zugegeben und dann erwärmt. Es zeigte sich, daß nur bei Stoff a Berlinerblau auftrat. Es ist also der Silbernitrat-Niederschlag vom Stoff a als ein Gemisch von Silbercyanid und einer Anlagerungsverbindung des Stoffes a mit Silbernitrat zu betrachten, während bei Stoff c eine reine Anlagerungsverbindung und kein Cyansilber vorliegt. Zur Kontrolle wurden die wässrigen Lösungen aller drei Stoffe mit Natronlauge alkalisch gemacht, Ferro- und Ferrisalz-Lösung zugesetzt und dann angesäuert und erwärmt. Es zeigte sich, daß nur bei Stoff a ein Niederschlag von Berlinerblau auftrat, der bei stärkerer Verdünnung in der ohnedies blau gefärbten Lösung deutlich in Flocken zu erkennen war. Damit ist also bestätigt, daß nur Stoff a Cyangruppen in der äußeren Sphäre gebunden enthält.

Bestimmung der CH_3-Bindungen in den erhaltenen Reaktionsprodukten.

Um nachzuprüfen, ob, wie Hölzl und Hartley angeben, die Methylgruppen tatsächlich in der Isonitrilform gebunden sind, wurden nach einem Verfahren von G. Haberland[4]) einige N-Methylbestimmungen durchgeführt. Während der Be-

[4]) K. H. Slotta, G. Haberland, B. **65** (1932) 127.

stimmungen traten mitunter sehr plötzliche Umsetzungen ein, die die Genauigkeit der Werte beeinträchtigen. Sie liegen etwa 2 bis 4% niedriger als die errechneten, können jedoch als Bestätigung der Hartleyschen Ansicht aufgefaßt werden.

Kristallographische Bestimmungen.

Stoff a: Aus Wasser über Schwefelsäure feine schwertförmige Nadeln, die diagonale Auslöschung zeigen. Hygroskopisch, wenig Neigung zur Kristallisation.

Stoff b: Aus Wasser mikroskopische Nadeln oder kleine isotrope würfelförmige Kristalle. Aus Chloroform gelbe rechteckige Tafeln, die starke Doppelbrechung zeigen. Optisch negativ, zweiachsig, mittelgroßer Achsenwinkel. Auslöschung in der Tafelebene gerade.

Stoff c: Wenig Neigung zur Kristallisation. Aus Wasser mikroskopische, zersetzliche, doppelbrechende Kristalle.

Nitrat von Stoff a: Aus Wasser langsäulige Kristalle, Querschnitt etwa quadratisch. Doppelbrechend, gerade Auslöschung. Der große Brechungsexponent liegt in der Nadelrichtung.

Nitrat von Stoff c: Dem Nitrat von Stoff a sehr ähnlich. Ebenfalls säulige Nadeln, auch hier γ in der Längsrichtung. Schwache Doppelbrechung, gerade Auslöschung.

Bei Zusatz von Salpetersäure zu der gealterten α-Form fallen in der Hauptsache lange Nadeln, eine kleinere Fraktion gedrungener Prismen und bei weiterem Verdunsten von Wasser würfelförmige Kristalle aus, die sich unter dem Mikroskop als isotrop beweisen.

Die doppelbrechenden Nadeln stellen wohl das Nitrat eines Umlagerungsproduktes dar, die würfelförmigen Kristalle wahrscheinlich den Stoff b. Die Prismen zeigen eine sehr schwache Doppelbrechung, die allem Anschein nach als Spannungsdoppelbrechung zu deuten ist. Es wäre also gut denkbar, daß diese Spannungserscheinung mit einer Umwandlung der trans-α-Form in die Hartleysche cis-β-Form zusammenhängt, so daß es nahe liegt, in den Prismen die Hartleysche β-Form zu sehen.

Darstellung von Eisentetracarbonyljodid.

(Nach Hieber u. Bader.)[5])

10 ccm Eisenpentacarbonyl (14,5 g), gelöst in 20 ccm getrocknetem Aether abs., wurden unter Kühlung im Eiskochsalz-

gemisch mit 9 g Jod in 100 ccm Aether abs. in einem 500 ccm-Schliffkolben versetzt und der Aether mit dem Überschuß von Eisenpentacarbonyl im Vakuum bei etwa -10^0 abgedampft. Zur sicheren Entfernung noch anhaftender Reste von Eisenpentacarbonyl wurde das Produkt noch 3mal mit kaltem Petrolaether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Stoff zeigt alle Eigenschaften des von Hieber und Bader beschriebenen, nur gelang es nicht, ihn aus Aceton umzukristallisieren.

5,179 mg Subst.: 2,070 mg CO_2; 5,992 mg Subst.: 2,398 mg CO_2
$[Fe(CO)_4]J_2$: Ber. 11,41% C Gef. 10,90% C
Gef. 10,92% C

Darstellung von Eisentetracarbonylchlorid.
(Nach Hieber u. Bader.)[5])

Hieber und Bader leiteten zur Gewinnung des Eisentetracarbonyl-chlorids in eine Lösung von Eisenpentacarbonyl und Petrolaether bei -20 bis -25^0 langsam Chlor ein. Nach unseren Erfahrungen ist es zweckmäßiger, den Flüssigkeitsspiegel im Reaktionsgefäß so zu wählen, daß das Einleitungsrohr etwa ½ cm über der Flüssigkeit steht. Beim Einleiten werden selbst Rohre mit großem Durchmesser durch das sich absetzende Chlorid rasch verstopft. Diese Störung wird vermieden, wenn man Chlor langsam über die Flüssigkeit leitet, wobei das Chlor ebenfalls gut absorbiert und umgesetzt wird. Gekühlt wurde mit Aceton, zu dem in gewissen Abständen Kohlensäureschnee gegeben wurde, wodurch die Temperatur konstant zwischen -25^0 bis -30^0 gehalten werden konnte. Bei Anwendung von 2 ccm Eisenpentacarbonyl in 25 ccm Petrolaether war die Umsetzung bei 70—80 Blasen Chlor in der Minute nach etwa 2 Stdn. beendet. Da das gebildete Chlorid außerordentlich empfindlich gegen Temperaturerhöhung und Luftfeuchtigkeit ist, wurde die überstehende Flüssigkeit durch eine Glasfritte abgesaugt, dann wurde 2mal mit auf -30^0 gekühlten Petrolaether gewaschen und der Kolben mit dem Rückstand 5 Minuten evakuiert. In Anbetracht der großen Zersetzlichkeit des Stoffes und im Hinblick darauf, daß der Reaktionsverlauf völlig dem von Hieber und Bader beschriebenen glich, wurde auf eine Analyse verzichtet.

Umsetzung von Eisentetracarbonyljodid mit Acetonitril.

8,5 g Jodid (0,02 Mol) wurden langsam unter Eiskochsalzkühlung in 8,2 g (0,2 Mol) Acetonitril eingetragen und das

[5]) Hieber u. Bader, B. **61** (1928) 1719.

Kölbchen mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr stehen gelassen. Es tritt sofort Kohlenmonoxyd-Entwicklung ein, die bei Zimmertemperatur einige Stunden anhält. Die überstehende Lösung färbt sich grün. Bereits nach ¼ Stunde, mitunter jedoch auch erst nach 2—3 Stunden scheiden sich wohlausgebildete rhombenförmige, derbe, blaßgelb gefärbte Kristalle ab. Wurde die Umsetzung in aetherischer Lösung vorgenommen, so setzte erst nach 10 Min. eine CO-Entwicklung ein. Die Kristallbildung erfolgte langsamer, die Kristalle waren größer und besser ausgebildet. Sie zerfallen jedoch auch bei verschlossenem Gefäß im Dunklen in der Lösung in ein dunkelbraunes Pulver; auch die überstehende Lösung färbt sich braun. Aus dieser filtrierten Lösung konnten einmal beim Eindunsten im Vakuum schöne, bis 1½ cm lange dunkelbraune Kristallnadeln erhalten werden, die offensichtlich nicht mit den zuerst abgeschiedenen Kristallen identisch waren. Bei Wiederholung der Versuche traten sie jedoch nicht mehr auf. Auch sie waren sehr zersetzlich und konnten nicht näher untersucht werden.

Die zuerst ausgeschiedenen Kristalle zerfließen an der Luft in wenigen Sekunden unter Schwarzfärbung und sind überaus zersetzlich. Zur Analyse wurden sie einmal auf dem Tonteller etwa 1 Stunde im Exsikkator getrocknet, zu einer zweiten Verbrennung wurde die überstehende Lösung abgegossen und das Kölbchen 10 Min. bei Zimmertemperatur evakuiert. Beide Male färbten sich die Kristalle schwarz. Die erhaltenen Werte schwanken infolge der Zersetzlichkeit sehr stark.

118,71 mg Subst.: 67,0 mg CO_2, 22,0 mg H_2O
104,02 mg Subst.: 38,4 mg CO_2, 23,2 mg H_2O
143,11 mg Subst.: 73,2 mg CO_2, 49,2 mg H_2O

$[Fe(CH_3CN)_2]J_2$: Ber. 15,3 % C, 1,55% H
Gef. 15,75% C, 2,21% H
13,95% C, 2,50% H
10,07% C, 3,85% H

36,19 mg Subst.: 1,552 ccm N_2, 19°, 742 mm;
Ber. 7,15% N, Gef. 4,89%.

Umsetzung des Jodids mit Silbersulfat und Bariumchlorid.

Eine Lösung von 10 g Jodid in 25 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 2 ccm konz. Schwefelsäure in 25 ccm Alkohol versetzt und mit 7,5 g Silbersulfat geschüttelt. Bei der Zugabe von Silbersulfat tritt Erwärmung ein, und die braune Lösung wird nahezu entfärbt. Sodann wurde mit konz. Bariumchloridlösung versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft,

wobei sich gelbe kristalline Krusten absetzten, die im Augenblick des Austrocknens leuchtend rot wurden. Beim Eindampfen im Vakuum wurde dasselbe Produkt erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Aethylalkohol unter Zugabe von Aether konnten gut ausgebildete, schwachgelblich gefärbte, 1—2 mm große Kristalle erhalten werden. Sie waren eisen-, chlor- und stickstoffhaltig. Beim Erhitzen trat Zersetzung ohne Schmelzen ein. Mit Natronlauge entwich Ammoniak. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

4,766 mg Subst.: 2,782 mg H_2O; Kohlenstoff fehlt völlig.
4,550 mg Subst.: 2,678 mg H_2O; Kohlenstoff fehlt völlig.
$FeCl_2(NH_3)_3$: Ber. 5,2% H Gef. 6,53% H
6,58% H
7,332 mg Subst.: 1,592 ccm N_2, 20,5°, 753 mm
Ber. 23,8% N Gef. 25,02% N
22,014 mg Subst.: 37,703 mg AgCl
Ber. 40,01% Cl Gef. 42,73% Cl

Umsetzung von Eisentetracarbonylchlorid mit Acetonitril.

Das Chlorid wurde in auf — 20° gekühltes Nitril im Überschuß eingetragen. Beide Stoffe reagierten, auch wenn das Nitril in Aether gelöst wurde, augenblicklich unter CO-Entwicklung, die nach wenigen Minuten beendet war. Es fiel ein weißer Niederschlag, der sich an der Luft schnell braun färbte. Beim Überschichten des Acetonitrils mit Petrolaether oder in aetherischer Lösung war der Stoff tagelang ohne sichtbare Veränderung haltbar. Es gelang nicht, ihn umzukristallisieren, selbst nicht durch Extraktion mit Acetonitril. Zur Analyse wurde dekantiert und der Rückstand im Vakuum ½ Stunde getrocknet.

5,283 mg Subst.: 2,595 mg CO_2, 1,310 mg H_2O
Gef. 13,4% C; 2,77% H
18,970 mg Subst.: 6,430 mg Fe_2O_3; Gef. 23,72% Fe
Stickstoff konnte nur in Spuren festgestellt werden.

Umsetzung von Eisentetracarbonyljodid mit Methylisonitril.

Das Jodid wurde in eine aetherische Lösung von Isonitril im Überschuß eingetragen. Die Reaktion erfolgte augenblicklich unter CO-Entwicklung, und ein flockiger, fleischfarbener Niederschlag fiel aus. Er löste sich leicht in heißem Aethylalkohol. Beim Abkühlen oder auf Zusatz von Aether schieden sich rotbraune Kristallblättchen in Büscheln ab. Bei wiederholtem Umkristallisieren

blieb ein geringer Rückstand, wohl infolge teilweiser Zersetzung zu Eisenhydroxyd. Eine Probe wurde 4 Stdn. auf 140° erhitzt (im Vakuum). Es ging aber dann beim Extrahieren mit Chloroform nichts in Lösung. Der Stoff schien sich nicht verändert zu haben.

5,104 mg Subst.:	4,250 mg CO_2, 1,500 mg H_2O, 0,754 mg Rst.	
$[Fe(CH_3NC)_6]J_2$	Ber. 25,95% C	Gef. 22,68% C
	3,26% H	3,28% H
2,212 mg Subst.:	0,235 ccm N_2, 20,5°, 762 mm	
	Ber. 15,11% N	Gef. 12,28% N
16,780 mg Subst.:	2,460 mg Fe_2O_3	
	Ber. 10,03% Fe	Gef. 10,30% Fe

Umsetzung von Eisentetracarbonyl-chlorid mit Methylisonitril.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Acetonitril reagierte das Chlorid mit Isonitril sehr träge, so daß die Kohlenoxydentwicklung erst nach 3 Tagen aufhörte. Es schied sich ein harziger, brauner Kuchen ab, der sich leicht in heißem Aethylalkohol auflöste. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus. Die Hauptmenge der Lösung ergab beim Eindampfen im Vakuum eine bräunliche Schmiere. Da die Kristalle nach dem Abscheiden nur schwer wieder in Lösung gingen, wurde zu ihrer Reinigung die ganze Lösung eingedampft und einige Tage stehen lassen. Dann wurde mit kaltem Alkohol gewaschen, wobei sich die Schmiere leicht löste, und die Kristalle zurückblieben. Sie wurden dann aus Alkohol oder Aceton unter Zugabe von Aether in Kältemischung umkristallisiert, wobei rötlich bis goldgelbe, derbe, stark lichtbrechende Kristalle erhalten wurden (1—2 mm große Würfel und Oktaeder). Sie schmelzen unter Zersetzung und starkem Isonitrilgeruch, der auch bei Versetzen mit Natronlauge auftritt. Sie sind luftbeständig und im Exsikkator monatelang haltbar.

5,336 mg Subst.:	4,505 mg CO_2, 1,380 mg H_2O, 0,958 mg Rst.	
$[Fe(CH_3NC)_4]Cl_2$	Ber. 33,10% C	Gef. 23,03% C
	4,14% H	2,89% H
2,834 mg Subst.:	0,282 ccm N, 21°, 762 mm	
	Ber. 19,29% N	Gef. 11,48% N
13,287 mg Subst.:	3,750 mg Fe_2O_3	
	Ber. 19,21% Fe	Gef. 19,74% Fe

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Ferrocyanwasserstoffsäure reagiert mit Diazomethan unter Bildung von Methylestern.
2. Aus dem Rohester konnten 3 Stoffe isoliert werden (a, b, c). Stoff b ist identisch mit der von Hartley und Hölzl erhaltenen α-Form des Methylesters. Stoff b kommt vermutlich die Formel $[Fe(CNCH_3)_4(CN)(H_2O)]CN$ zu. Stoff c scheint nicht einheitlich zu sein.
3. Auch bei mehrstündigem Erhitzen des Rohesters im Vakuum konnten weder die β- noch die γ-Form erhalten werden.
4. Vielleicht ist ein bei längerem Aufbewahren von Stoff b auftretendes Umlagerungsprodukt identisch mit der β-Form Hartleys.
5. Eisen zeigt wenig Neigung, mit Acetonitril Komplexverbindungen zu bilden. Bei der Umsetzung von Eisentetracarbonylhalogeniden konnten nur außerordentlich zersetzliche Stoffe erhalten werden, die lose gebundenes Nitril sehr leicht wieder abgeben.
6. Methylisonitril wird dagegen von diesen Halogeniden unter Bildung beständiger, gut kristallisierender Stoffe angelagert.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Jul. Meyer, danke ich für die Anteilnahme, die er meiner Arbeit jederzeit entgegengebracht hat und für die wertvollen Anregungen, durch die er die Durchführung der vorliegenden Untersuchungen förderte.

Lebenslauf.

Ich, Hans Domann, wurde am 5. Dezember 1910 als Sohn des Studienrates Walter Domann und seiner Ehefrau Paula, geb. Hofmann, beide evangelischen Bekenntnisses, in Hirschberg i. Riesengebirge geboren.

Ich besuchte die Dorfschule in Kalbsrieth i. Thür. und die Städt. Oberrealschule in Hirschberg und legte an dieser Anstalt im März 1929 die Reifeprüfung ab.

Ich studierte an den Universitäten Hamburg, Innsbruck und Breslau Naturwissenschaften und bestand am 22. Juni 1935 die wissenschaftliche Prüfung für das höhere Lehramt in den Fächern Chemie, Biologie und Mineralogie. Nach zweijähriger Referendarzeit bestand ich in Berlin die pädagogische Prüfung am 12. November 1937. Dann ließ ich mich vom Schuldienst beurlauben, arbeitete in der Industrie als Chemiker, war dann vorübergehend im Schuldienst tätig, ließ mich dann wieder beurlauben, um als Gasthörer weiter Chemie in Breslau zu studieren. Am 1. 4. 1939 bekam ich eine außerplanmäßige und am 1. 9. 1939 eine planmäßige Assistentenstelle am Chemischen Institut der Universität.

Am 27. 10. 1939 bestand ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung und erweiterte während meiner Assistentenzeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jul. Meyer meine Staatsexamensarbeit zur Doktorarbeit.